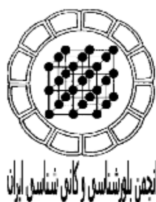
مجله
بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی ام، شمارهٔ سوم، پاییز ۱۴۰۱، از صفحهٔ ۵۵۳ تا ۵۶۶



سنتز و بررسی اثرات حجم محلول اولیه، نوع زیرلایه و لایه‌نشانی پالسی بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم برای استفاده به‌عنوان فوتوآند

حدیث تربتیان، محمدباقر رحمانی*

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود ۳۶۱۹۹۹۵۱۶۱، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱۰/۲۷، نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۱/۲۷)

چکیده: در این پژوهش، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به‌عنوان اکسید فلزی نیمرسانای قابل کاربرد در فتوآندسلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بررسی و سنتز شد. به‌این منظور، لایه‌های نازک TiO_2 با روش گرماکافت افشانه‌ای رشد داده شده و ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها بررسی شدند. برای آماده‌سازی زیرلایه اکسید قلع آلاییده با فلئور (FTO) به‌عنوان لایه رسانا ، لایه FTO روی شیشه لایه‌نشانی شد. لایه FTO سنتز شده با عبور بالای ۹۰ درصد در ناحیه مرئی و مقاومت الکتریکی کم مناسب استفاده به‌عنوان الکترود شفاف است. سپس لایه‌های TiO_2 در دمای $150\ ^{\circ}C$ بر دو زیرلایه شیشه و شیشه پوشش داده شده با FTO نشانده شدند. محلول اولیه برای گرماکافت افشانه‌ای از ماده اصلی ایزوپروپوکساید تیتانیوم و حلال ایزوپروپانول ساخته شد. نمونه‌ها با دو روش افشاندن پالسی و غیرپالسی و در دو حجم محلول اولیه ۲۰۰ و ۳۵۰ mL تهیه شدند. نتایج نشان داد که افشاندن پالسی محلول باعث شکل گیری لایه‌های TiO_2 با ساختار بلوری با کیفیت‌تر می‌شود. الگوی پراش پرتوی ایکس XRD نشان‌دهنده تشکیل فاز آناتاز با قله ارجحی (۱۰۱) بر زیرلایه FTO است. نمونه TiO_2 لایه‌نشانی شده به‌روش پالسی بر روی FTO در حجم محلول اولیه ۲۰۰ mL از نظر ویژگی‌های فیزیکی مناسب ترین نمونه برای استفاده به‌عنوان فوتوآند شناسایی شد.

واژه‌های کلیدی: *فوتوآند؛ دی‌اکسید تیتانیوم؛ گرماکافت افشانه‌ای؛ مشخصه یابی؛ لایه نازک.*

مقدمه

از بهترین منابع تجدید شونده برای تأمین انرژی در دهه‌های آینده، انرژی خورشیدی است [۱]. تلاش‌ها برای استفاده از این منبع منجر به ساخت سلول‌های خورشیدی برای تولید انرژی شد. به‌این ترتیب، نسل‌های مختلفی از سلول‌های خورشیدی پدیدار گشت. نخستین نسل از سلول‌های خورشیدی سلول‌های خورشیدی غیرآلی بر پایه سیلیکون هستند. اگرچه این سلول‌ها منجر به تولید انرژی زیاد می‌شوند، اما هزینه‌ی ساخت و تولید این سلول‌ها بالاست. نسل بعدی، سلول‌های خورشیدی لایه نازک هستند و سلول‌های سیلیکونی بی‌شکل در این رده قرار دارند. نسل سوم سلول‌های خورشیدی نانوساختار هستند و سازوکار عملکرد آن‌ها متفاوت از دو دسته اول است. در یک سلول خورشیدی متداول بر پایه نیمرسانا، یک پیوندگاه بین دو نیمرسانای نوع n و p وجود دارد و نور با برخورد به پیوندگاه باعث تولید زوج الکترون- حفره می‌شود. در سلول‌های خورشیدی نسل سوم، فرایند تولید الکترون و حفره از فرایند انتقال حامل اضافی تولید شده ناشی می‌شود، که بیشتر بر پایه استفاده از مواد آلی به‌جای نیمرساناهاست [۲].

سلول‌های خورشیدی نسل سوم، به‌دلیل مزایای متعددی از جمله ارزان قیمت بودن، سهولت ساخت و کارایی مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه (DSSC)، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی (PSC) و سلول‌های خورشیدی آلی (OSC) در گروه سلول‌های خورشیدی نسل سوم قرار دارند [۱-۳]. در این رده‌بندی،

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۵۲۷۰، نمابر: ۰۲۳-۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mbrahmani@shahroodut.ac.ir

سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای بدلیل بازدهی خوب و هزینه ساخت کم، بسیار مورد توجه بوده‌اند [۴]. در این نوع سلول، لایه‌ی رنگدانه‌ای که جذب سطح نیمرسانای اکسید فلزی (فوتوآند) شده است نور خورشید را جذب کرده و یک الکترون را به نوار رسانش آن منتقل می‌کند. یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای از دو الکترود کاتد و آند تشکیل می‌شود. این الکترودها در سلول‌های خورشیدی رنگدانه ای الکترود کار (آند) و الکترود پلاتین (کاتد) نامیده می‌شوند. الکترود کار (فوتوآند) اغلب از اکسیدهای فلزی مختلفی از جمله اکسید تیتانیوم، اکسید روی و اکسید قلع بر زیرلایه‌های رسانا ساخته می‌شوند. زیرلایه‌های رسانا از شیشه‌های پوشیده شده با اکسید قلع آلاییده با فلوئور (FTO) یا اکسید ایندیوم آلاییده با قلع (ITO) تشکیل شده اند [۱، ۲، ۵] و به‌روش‌های متفاوتی چون سل-ژل [۶]، افشانه ای [۷، ۸]، گرمابی [۹] و لایه‌نشانی باریکه الکترونی [۱۰] تهیه می‌شوند. تاکنون برای اکسیدهای فلزی گوناگونی ساخت سلول خورشیدی بررسی شده‌اند. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) با گاف نواری ۳٫۲ eV از مهم‌ترین اکسیدهای نیمرسانا بوده که به‌طور گسترده در سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار گرفته است، زیرا تاکنون بیش‌ترین بازده با استفاده از TiO_2 به دست آمده است [۵، ۱۱].

دی‌اکسید تیتانیوم پودری سفید رنگ با سه فاز بلوری آناتاز، روتیل و بروکیت است [۹، ۱۲]. بررسی‌ها نشان داده‌اند که فاز روتیل که از کلسینه کردن فاز آناتاز در دماهای بالا بدست می‌آید پایدارتر از آناتاز است، اما این پایداری وقتی اندازه دانه به کمتر از ۱۴ nm برسد برعکس می‌شود. با این‌حال، فار آناتاز فعالیت فوتوکاتالیزوری بالاتری نسبت به روتیل دارد و از این‌رو، بیشتر در قطعه‌های فوتوکاتالیزوری و فوتوولتایی استفاده شده است [۱۳]. بسیاری از ویژگی‌های دی‌اکسید تیتانیوم به شرایط و روش ساخت آن بستگی دارد. هر چه روش سنتز نانوساختار بتواند ما را به داشتن ذراتی با سطح موثر بالا و در نتیجه جذب رنگ بیشتر نزدیکتر کند کارایی سلول افزایش می‌یابد. به‌طور خلاصه اساس کار سلول خورشیدی چنین است که جذب نور خورشید توسط رنگدانه‌ها صورت می‌گیرد، الکترون‌های برانگیخته از طریق لایه متخلخل TiO_2 به مدار خارجی منتقل شده و مدار جریان کامل می‌گردد [۵]. ویژگی‌های لایه متخلخل شامل نانوذرات TiO_2 در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای می‌تواند رابطه‌ای مستقیم با روش تهیه نانوذرات داشته باشد. اندازه ذرات، ساختار بلوری آن‌ها و ضخامت لایه TiO_2 عوامل مهمی در کارکرد سلول هستند. برای مثال، اگرچه فاز روتیل از نظر ترمودینامیکی پایدارترین فاز TiO_2 است، اما اغلب در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای از فاز آناتاز این اکسید استفاده می‌شود که گاف انرژی بیش‌تری دارد به‌طوری که انرژی تراز رسانش و سطح فرمی آن بالاتر است. این باعث می‌شود که در یک سلول خورشیدی، ولتاژ مدار باز سیستم که به تراز فرمی این اکسید بستگی دارد، افزایش یابد. گاف انرژی TiO_2 برای فاز آناتاز حدود ۳٫۲eV و برای فاز روتیل حدود ۳٫۰eV گزارش شده است [۱۴].

در این پژوهش، روش گرماکافت افشانه‌ای بەدلیل مزیت‌هایی چون مقرون به‌صرفه بودن، عدم نیاز به خلأ و پوشش دهی یکنواخت و با کیفیت بالا برای ساخت فوتوآند با لایه‌نشانی FTO و TiO_2 استفاده شد [۱۵-۱۸]. با این روش، لایه‌های نازک TiO_2 روی زیرلایه‌های شیشه و FTO نشانده شد و اثر نوع زیر لایه، پالسی کردن افشانه و حجم محلول اولیه [۱۵، ۱۹] بر ویژگی‌های لایه‌ها بررسی گردید.

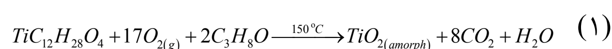
روش آماده سازی نمونه

همه مواد مورد استفاده در این پژوهش با خلوص بالا و بیشتر از شرکت مرک بوده و بدون بازپالایش بلافاصله استفاده شدند. جرم با ترازوی دیجیتال با دقت ۰٫۰۰۰۱ g± و حجم محلول با میکروپیپت با دقت ۱ μL ± و دما با دقت ۱ °C± اندازه‌گیری شد. برای برداشتن محلول های با حجم بیشتر از پیپت و استوانه مدرج با دقت ۱ mL± استفاده شد. زیرلایه نقش نگهدارنده مکانیکی لایه نازک را داشت. در تهیه‌ی لایه نازک نبود آلودگی امری ضروری است. در این پژوهش، نخست زیر لایه‌هایی از جنس شیشه با آب و صابون تمیز شده و سپس در آب یون‌زدایی شده، با ۶۰٪ اتانول و ۴۰٪ استون غوطه‌ور گردیدند. پس از آن، تمیزکاری پایانی با قرار دادن زیرلایه‌ها در دستگاه فراصوت به مدت ده دقیقه در دمای اتاق انجام شد. برای لایه‌نشانی الکترود رسانای شفاف، لایه‌های نازک FTO به‌روش گرماکافت افشانه‌ای و به‌صورت غیرپالسی بر زیر لایه‌های شیشه لایه‌نشانی گردیدند. سنتز FTO به این روش در مقالات مختلف گزارش شده است [۲۰]. لایه‌های نازک FTO، به‌عنوان الکترود در معرض تابش نور، باید افزون بر رسانایی الکتریکی از شفافیت بالایی نیز برخوردار باشند. برای آماده سازی محلول، ۱٫۰۱۳ mL محلول $SnCl_4.5H_2O$ (با خلوص ۹۹٫۷٪ از شرکت مرک) در ۲۰mL اتانول، روی همزن

مغناطیسی قرار داده شد تا به طور همگن مخلوط شوند. سپس ۰/۱۱۳۰g پودر NH_4F (با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک) به آن اضافه شد. پس از حل شدن کامل NH_4F در محلول، مقدار ۱mL آب یون‌زدایی شده به آن اضافه شد. در پایان برای شفاف شدن محلول، حدود ۱mL اسید هیدروکلریک (HCl با خلوص ۳۷٪، شرکت مرک) به‌صورت قطره ای و به آهستگی به آن اضافه گردید تا محلولی شفاف و مناسب برای استفاده در دستگاه گرما کافت افشانه‌ای بدست آید. دستگاه افشانه پایرولیزیز مورد استفاده در این پژوهش امکان کنترل دما، فشا، و آهنگ افشاندن را با دقت خوبی فراهم می‌کند. دمای زیرلایه در لایه‌نشانی FTO ‏۵۰۰°C، آهنگ افشانه mL/min ۵، فشار گاز حامل ۲/۵ bar و فاصله‌ی بین افشانک و زیرلایه ۳۵ cm تنظیم شد. پس از لایه‌نشانی، نمونه‌ها به طور طبیعی در دستگاه افشانه تا دمای اتاق سرد شدند. ویژگی‌های لایه‌های به دست آمده شامل ساختار بلوری، ریخت شناسی سطح نمونه‌ها و مشخصه‌های نوری از جمله تغییرات طیف عبور و جذب نوری نمونه‌ها بررسی شد.

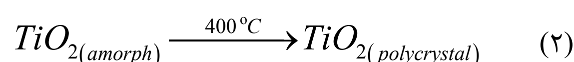
در مرحله بعد، لایه‌های نازک TiO_2 به‌روش گرماکافت افشانه‌ای روی دو زیرلایه شیشه و FTO نشانده شدند. سنتز با روش افشانه در مقالات دیگران نیز گزارش شده است [۲۱]. برای لایه‌نشانی اکسید تیتانیوم، نخست زیرلایه‌های شیشه و لایه‌های FTO تهیه شده در مرحله پیش، با آب یون‌زدایی شده در حمام فراصوت به مدت ۲ دقیقه و سپس با استون به مدت ۲۰ دقیقه شستشو داده شدند. در این جا ایزوپروپوکسید از تیتانیوم (TTIP) با خلوص ۹۹/۷ ٪ و ایزوپروپانول ۹۹/۷ ٪ شرکت مرک استفاده شد. TTIP در ۲۰۰mL ایزوپروپانول حل شده و سپس محلول روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ °C برای ۱۵ دقیقه نگه داشته شد. برای لایه‌نشانی فاصله افشانک تا زیرلایه شیشه یا FTO ‏۱۵cm در نظر گرفته شد. در جدول ۱، پارامترهای مختلف لایه‌نشانی آورده شده است.

نمونه‌ها در دستگاه افشانه به‌صورت طبیعی سرد شدند. برای بررسی اثر نوع افشانه، نمونه‌ها به‌صورت پالسی ۵ ثانیه افشاندن ای و ۳۰ ثانیه مکث و دمای گرم‌کن ۱۵۰ °C بر دو زیرلایه شیشه و FTO تهیه شدند. برای بررسی اثر حجم محلول اولیه، لایه‌های نازک TiO_2 بر روی دو زیرلایه شیشه و FTO به این روش با حجم ۳۵۰ mL نیز تهیه شدند. واکنش شیمیایی که منجر به تشکیل لایه نازک TiO_2 می‌شود، به صورت زیر آمده است [۲۱].



$$TiC_{12}H_{28}O_4 + 17O_{2(g)} + 2C_3H_8O \xrightarrow{150^\circ C} TiO_{2(amorph)} + 8CO_2 + H_2O \quad (1)$$

از آنجاکه برهم‌کنش در جو آزمایشگاه انجام می‌شود، اکسیژن در رابطه (۱) از هوای محیط تامین می‌شود. نمونه‌های تهیه شده برای بازپخت به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۴۰۰ °C قرار داده شدند. با این بازپخت شکل‌گیری دانه‌های بزرگ‌تر در اثر به‌هم آمیختگی دانه‌های کوچک‌تر و در نتیجه تغییر فاز ماده از حالت بی‌شکل به بس‌بلور را براساس رابطه زیر ممکن می‌شود [۱۳، ۲۲].



$$TiO_{2(amorph)} \xrightarrow{400^\circ C} TiO_{2(polycrystal)} \quad (۲)$$

در این پژوهش، اثر زیرلایه (شیشه (G) یا FTO (F)، چگونگی افشاندن (پالسی (P) یا غیرپالسی (NP)) و اثر حجم محلول اولیه (۲۰۰ یا ۳۵۰ mL) بررسی شد. در جدول ۲ نام نمونه‌های تهیه شده و پارامترهای مورد بررسی به‌روش گرماکافت افشانه‌ای آورده شده است.

ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها با تحلیل الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) ثبت شده با دستگاه Unisance S300 با طول موج ۱/۵۴۰۵۶ Å در گستره زاویه‌ای ۸۰°-۱۰= 2θ و ریخت شناسی سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مدل Hitachi s.4160 بررسی شد. برای مشخصه‌یابی نوری نمونه ها در گستره طول موجی nm ۱۱۰۰ – ۳۰۰ از طیف‌نگار Shimadzu UV-Vis-NIR 1800 spectrophotometer استفاده شد. مقاومت الکتریکی ورقه‌ای (مقاومت الکتریکی در واحد سطح) نمونه FTO با دستگاه کاوه چارسوزنی مدل Jandel اندازه گیری شد.

جدول۱ پارامترهای سنتز لایه نازک لایه نازک TiO_2 بر زیر لایه FTO.

آهنگ افشاندن	۳ mL /min
غلظت	۴ M
حجم محلول اولیه	۲۰۰ mL
ارتفاع افشانک	۱۵ cm
فشار	۱/۵ bar

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.13.1]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.553]

جدول۲ نام گذاری نمونه‌های لایه نازک TiO_2 سنتز شده به‌روش گرماکافت افشانه‌ای.

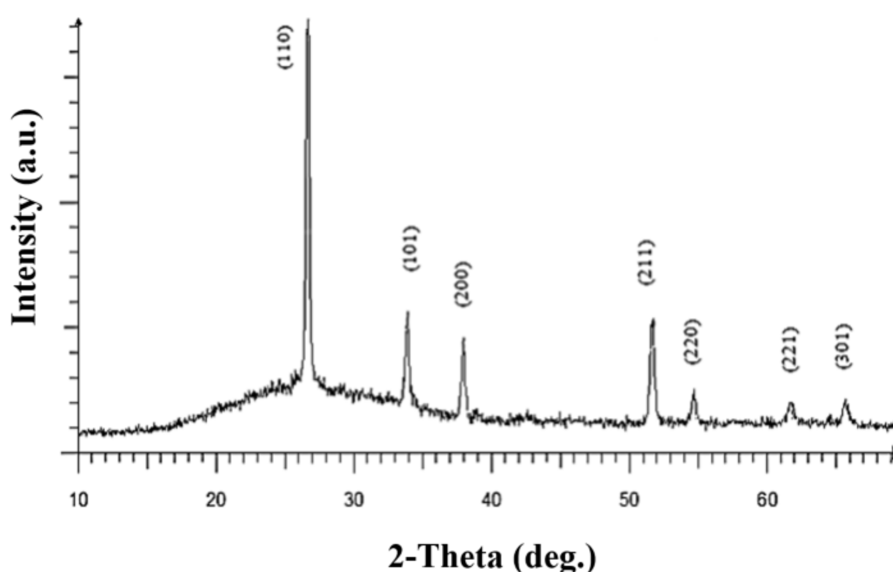
روش افشاندن	حجم محلول اولیه	نوع زیرلایه	نام نمونه
غیرپالسی	۲۰۰ mL	شیشه	NPG200
		FTO	NPF200
پالسی	۲۰۰ mL	شیشه	PG200
		FTO	PF200
	۳۵۰ mL	شیشه	PG350
		FTO	PF350

بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری

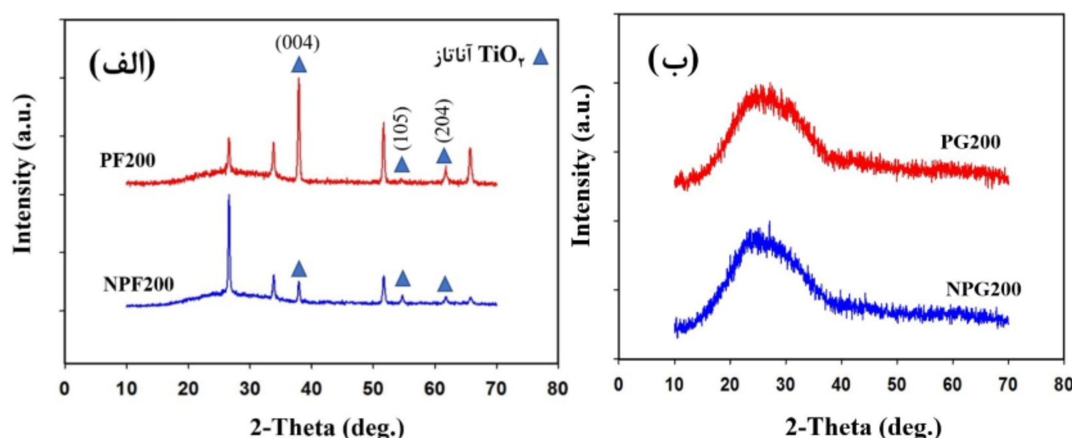
الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه FTO سنتز شده بر زیرلایه شیشه در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی XRD نمونه بیان‌گر رشد لایه FTO در ساختار چارگوشی است. قله‌های مربوط به SnO_2 در FTO، با کارت استاندارد JCPDS شماره ۱۴۴۵-۴۱ با ثابت‌های شبکه a=۴٫۷۳۸۲۰، b=۴٫۷۳۸۲۰ و c=۳٫۱۸۷۱۰ Å همخوانی دارند. قله‌های اصلی SnO_2 در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه در زوایای پراشی ° ۳۳٫۸۶ و ۲۶٫۶۲ = 2θ در شکل مشخص شده است [۲۰].

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم سنتز شده به دو روش افشانه پالسی و غیرپالسی با حجم محلول اولیه ۲۰۰ mL در شکل ۲ آورده شده است. قله‌های اکسید تیتانیوم و اکسید قلع در آن مشخص شده‌اند و نشانگر رشد اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز است. در الگوهای هر دونمونه‌ی پالسی و غیرپالسی روی زیرلایه FTO، قله‌های TiO_2 با ساختار چارگوشی و فاز آناتاز در °۶۱٫۹ و ۵۴٫۹ , ۳۸٫۱= 2θ ظاهر شده‌اند (شکل ۲ الف). این قله‌ها با کارت استاندارد JCPDS شماره ۱۷۶۴-۰۷۳-۰۱ همخوانی دارند [۲۳]. قله‌های دیگر در شکل ۲ الف مربوط به ساختار چارگوشی اکسید قلع است که در شکل ۱ شاخص‌گذاری شده است. همچنین هم‌راستا بودن فاز زیرلایه FTO و TiO_2 باعث رشد ساختار روتیل اکسد تیتانیوم شده است. این در حالی است که همه لایه‌های رشد داده شده در دو حالت پالسی و غیرپالسی بر زیرلایه شیشه دارای ساختار بی‌شکل هستند و در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها قله‌ی مشخصی ظاهر نشده است (شکل ۲ ب).



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس لایه‌ی رسانای شفاف FTO.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.13.1]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.553]



شکل ۲ الگوی پراش پرتو X لایه‌های تهیه شده به‌روش افشانه پالسی و غیرپالسی با حجم محلول اولیه ۲۰۰mL و (الف) زیرلایه FTO و (ب) زیرلایه شیشه.

شکل ۳ اثر تغییر حجم محلول اولیه بر ویژگی‌های ساختاری لایه‌های نازک دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج بهتر لایه‌نشانی پالسی نمونه ها با حجم ۳۵۰ mL، لایه‌نشانی فقط به‌روش پالسی انجام شد. دیده می‌شود که برای نمونه تهیه شده بر زیرلایه شیشه با افزایش حجم محلول اولیه افشانه، قله‌ای ظاهر شده (شکل ۳ الف) و برای نمونه‌های بدست آمده بر زیرلایه FTO نیز شدت قله‌ها افزایش یافته است (شکل ۳ ب). قله‌های TiO_2 مربوط به فاز آناتاز و ساختار چارگوشی هستند و با کارت JCPDS به شماره ۱۷۶۴-۰۷۳-۰۱ همخوانی دارند. دیگر قله‌ها مربوط به SnO_2 در ساختار FTO با کارت استاندارد JCPDS به شماره ۱۴۴۵-۴۱ همخوانی دارند. دیده می‌شود که برای نمونه سنتز شده بر زیرلایه شیشه با حجم ۳۵۰ mL نیز قله ارجحی در راستای صفحات بلوری (۱۰۱) در زاویه براگ 2θ = °۲۵/۹ برای TiO_2 تشکیل شده است.

برای تعیین فاصله بین صفحات بلوری (d) از قانون براگ استفاده شد.

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl})=n\lambda \quad (۳)$$

در این رابطه، d_{hkl} فاصله بین صفحات بلوری با شاخص‌های میلر hkl، θ_{hkl} زاویه بین محور پرتو و صفحه بلوری (زاویه براگ)، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتو X (λ =۱/۵۴۰۵۶ Å) است. همچنین براساس زاویه براگ قله‌ها اندازه میانگین بلورک‌ها (D) با رابطه شرر محاسبه شد [۱۸]:

$$D=\frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (۴)$$

در اینجا β پهنا در نیم شدت بیشینه (FWHM) قله پراش در زاویه 2θ بر حسب رادیان است.

برپایه داده‌های مربوط به تحلیل ساختاری می‌توان کمیت‌های دیگری چون کرنش و چگالی در رفتگی را نیز محاسبه کرد. براساس روش ویلیامسون – هال، کرنش (ε) ناشی از ناکاملی های بلوری از بزرگی پهنا در نیم شدت بیشینه قله‌های پراشی نمونه‌ها به دست آمد [۲۴]:

$$\varepsilon=\frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (۵)$$

همچنین چگالی در رفتگی (δ) که به‌عنوان طول خطوط در رفتگی در واحد حجم بلور تعریف می‌شود از رابطه زیر محاسبه شد [۲۵]:

$$\delta=\frac{1}{D^2} \quad (۶)$$

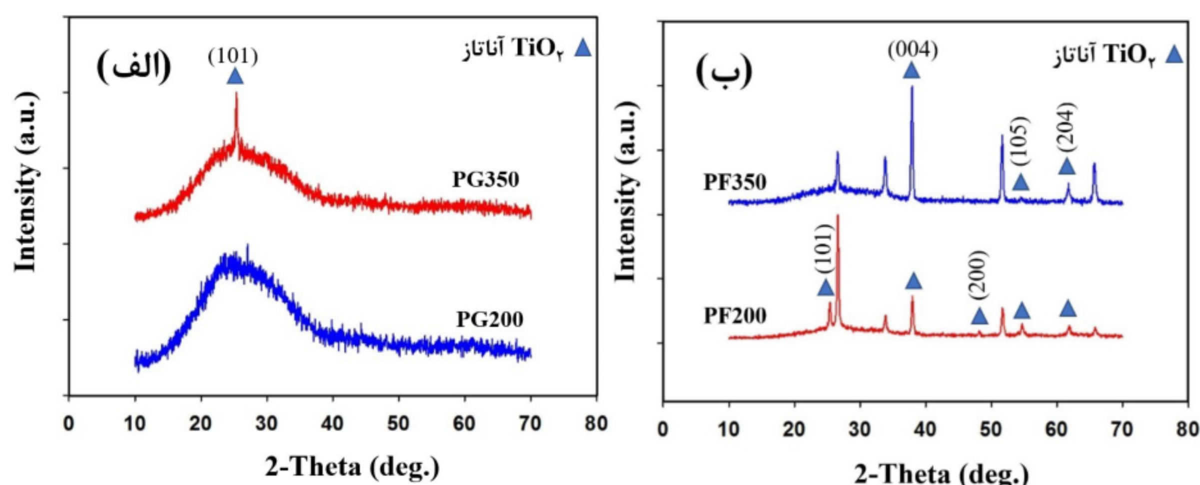
بدین ترتیب، برپایه داده‌های الگوی پراش پرتو X، اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، کرنش‌های بلوری (ε) و فاصله صفحات بلوری (d_{hkl}) برای نمونه‌ها محاسبه شدند که نتایج در جدول ۳ گزارش شده است. دیده می‌شود که در نمونه‌ی پالسی تهیه شده زیرلایه FTO، اندازه بلورک‌ها نسبت به نمونه‌ی غیرپالسی بیشتر بوده که نشاندهنده کیفیت بلوری بالاتر این نمونه است. همچنین در نمونه‌ی تهیه شده با حجم ۲۰۰ mL بر زیرلایه FTO، اندازه بلورک نسبت به نمونه‌ی ۳۵۰ mL بیشتر است. کرنش نمونه‌ها تقریبا ثابت بوده است. اما چگالی در رفتگی‌ها در نمونه غیرپالسی بالاتر بوده است که نشان می‌دهد افشاندن پالسی محلول باعث شکل گیری ساختار بلوری با کیفیت تر می‌شود.

جدول ۳ مقادیر اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، کرنش‌های بلوری (ε) و فاصله صفحات (d_{hkl}) محاسبه شده در فاز آناتاز برای نمونه های سنتز شده

نمونه	2θ (deg.)	FWHM	D (nm)	ε	d_{hkl} (Å)	δ $(nm)^{-۲}$
NPF200	۴۷٫۲۷	۰٫۰۰۵۶	۲۲٫۵۸	۰٫۰۰۱۲	۰٫۰۳۰	۰٫۰۰۱۹
PF200	۵۴٫۲۸	۰٫۰۰۵۱	۳۰٫۴۰	۰٫۰۰۱۱	۰٫۰۳۵۴	۰٫۰۰۱۱
PF350	۵۴٫۲۸	۰٫۰۰۵۱	۳۰٫۴۰	۰٫۰۰۱۱	۰٫۰۳۵۱	۰٫۰۰۱۱
PG350	۲۴٫۶۰	۰٫۰۰۵۲	۲۶٫۱۵	۰٫۰۰۱۲	۰٫۰۱۶۴	۰٫۰۰۱۴

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.13.1]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.553]



شکل ۳ الگوی پراش پرتو X لایه‌های تهیه شده به روش افشانه پالسی با دو حجم محلول اولیه ۲۰۰ و ۳۵۰mL و (الف) زیرلایه شیشه و (ب) زیرلایه FTO

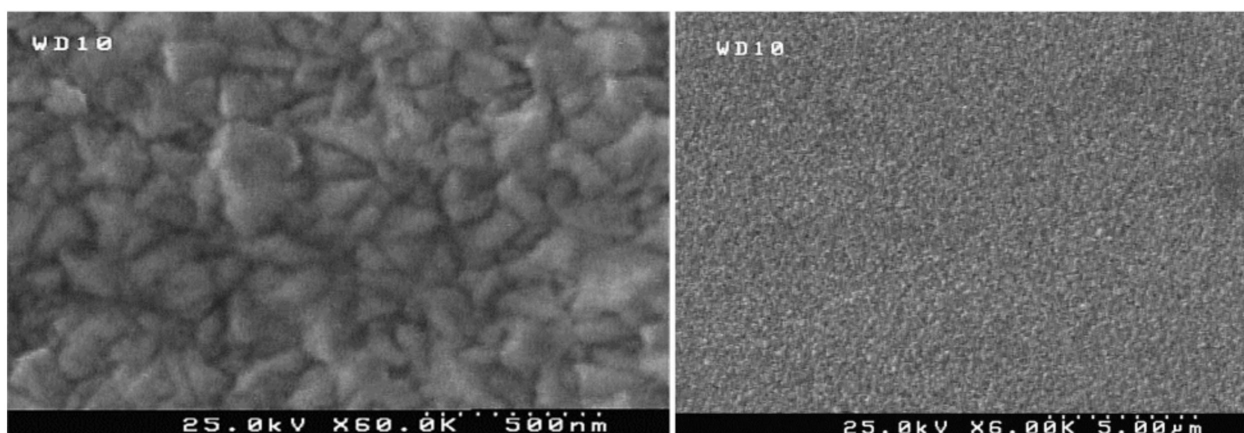
ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها

برای ریخت‌شناسی سطح لایه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. شکل ۴ تصاویر بدست آمده از سطح لایه‌ی رسانای FTO در مقیاس‌های µm ۵ و ۵۰۰ nm را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که ساختار سطح همه نمونه‌ها به طور یکنواخت رشد یافته است و شبیه به دانه های مشبک متراکم دیده می‌شود و بدون هرگونه حفره و تخلخل است. دانه ها در همه سطح نمونه به طور یکنواخت توزیع شده‌اند. متوسط اندازه دانه‌ها با اندازه گیری ۵۰ دانه با نرم افزار تحلیل تصویر دیجیمایزر حدود ۱۰۰nm برآورد شد.

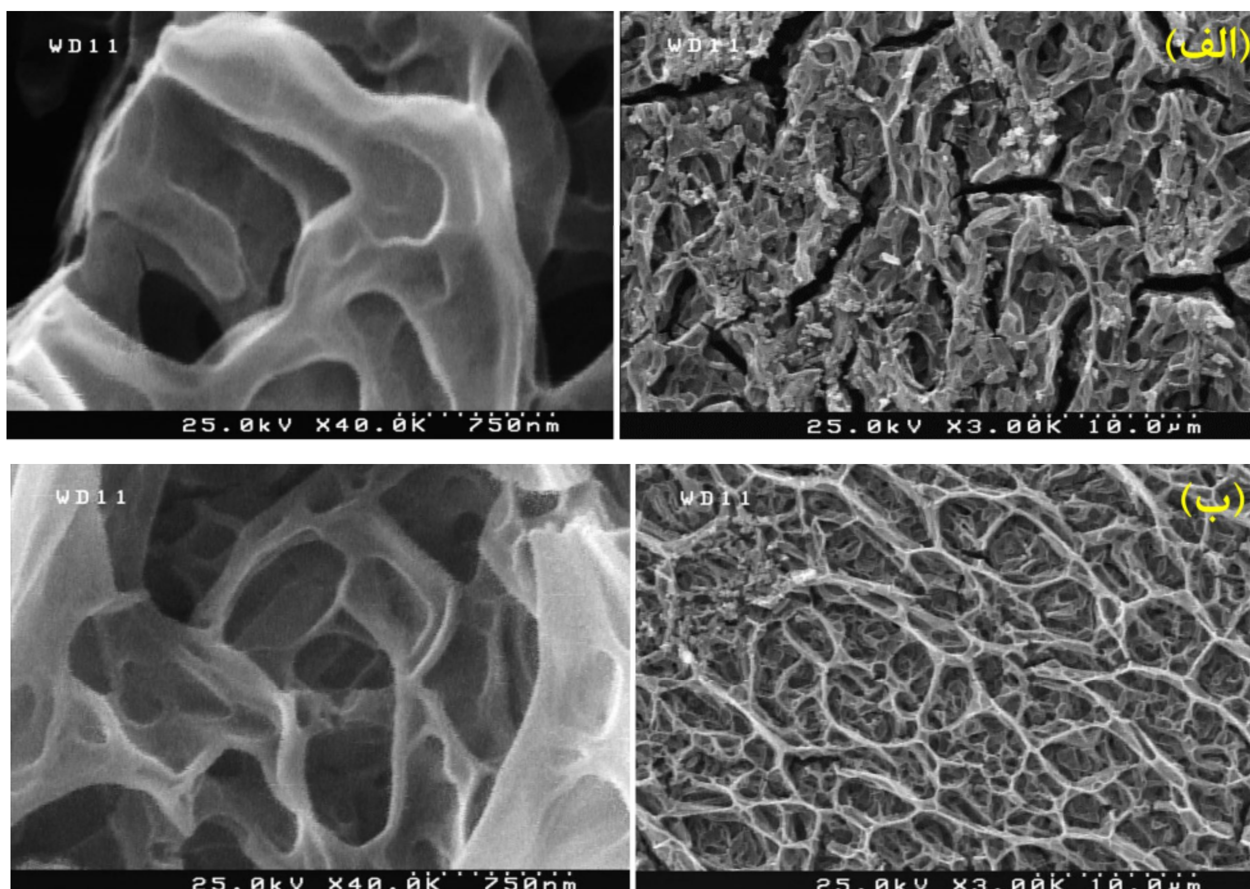
شکل ۵ تصاویر سطح لایه‌های تهیه شده به‌روش غیرپالسی با حجم محلول اولیه ۲۰۰mL بر زیرلایه‌های FTO و شیشه و شکل ۶ تصاویرسطح نمونه های لایه‌نشانی شده به‌روش پالسی بر زیرلایه‌های FTO و شیشه با دو حجم محلول اولیه ۲۰۰ و ۳۰۰ mL را در دو مقیاس ۱۰µm و ۷۵۰nm نشان می‌دهند.

در پایان، فوتوآند تهیه شده به‌صورت یک ساختار اسفنجی با حفره‌ها و دیواره‌هایی نانو مقیاس است. این ساختار روی زیرلایه FTO باعث افزایش نسبت سطح به حجم و به طور همزمان افزایش مسیر طی شده توسط نور درون فوتوآند و بهبود عملکرد سلول خورشیدی می‌گردد. با مقایسه شکل‌های ۵ و ۶ دیده می‌شود که در مقیاس ۱۰µm، ترک‌های بیشتری در سطح نمونه سنتز شده بر FTO به‌روش غیرپالسی وجود دارد و به‌طور کلی برای هر دو نمونه سنتز شده غیرپالسی بر شیشه و FTO ضخامت دیواره‌ها کم است و حفره‌های بیشتری وجود دارد. این در حالی است که نمونه‌های پالسی چگال‌تر به نظر می‌رسند. ضخامت دیواره ها به ویژه در نمونه PF200 زیاد و چگالی حفره‌ها در آن کم است و یک ساختار رشته ای درهم تنیده یکنواخت در سطح این نمونه دیده می‌شود (شکل ۶ الف). این ساختار باعث افزایش مسیر طی شده توسط نور درون لایه‌ها به دلیل اثر پراکندگی می‌شود. در نتیجه با افزایش

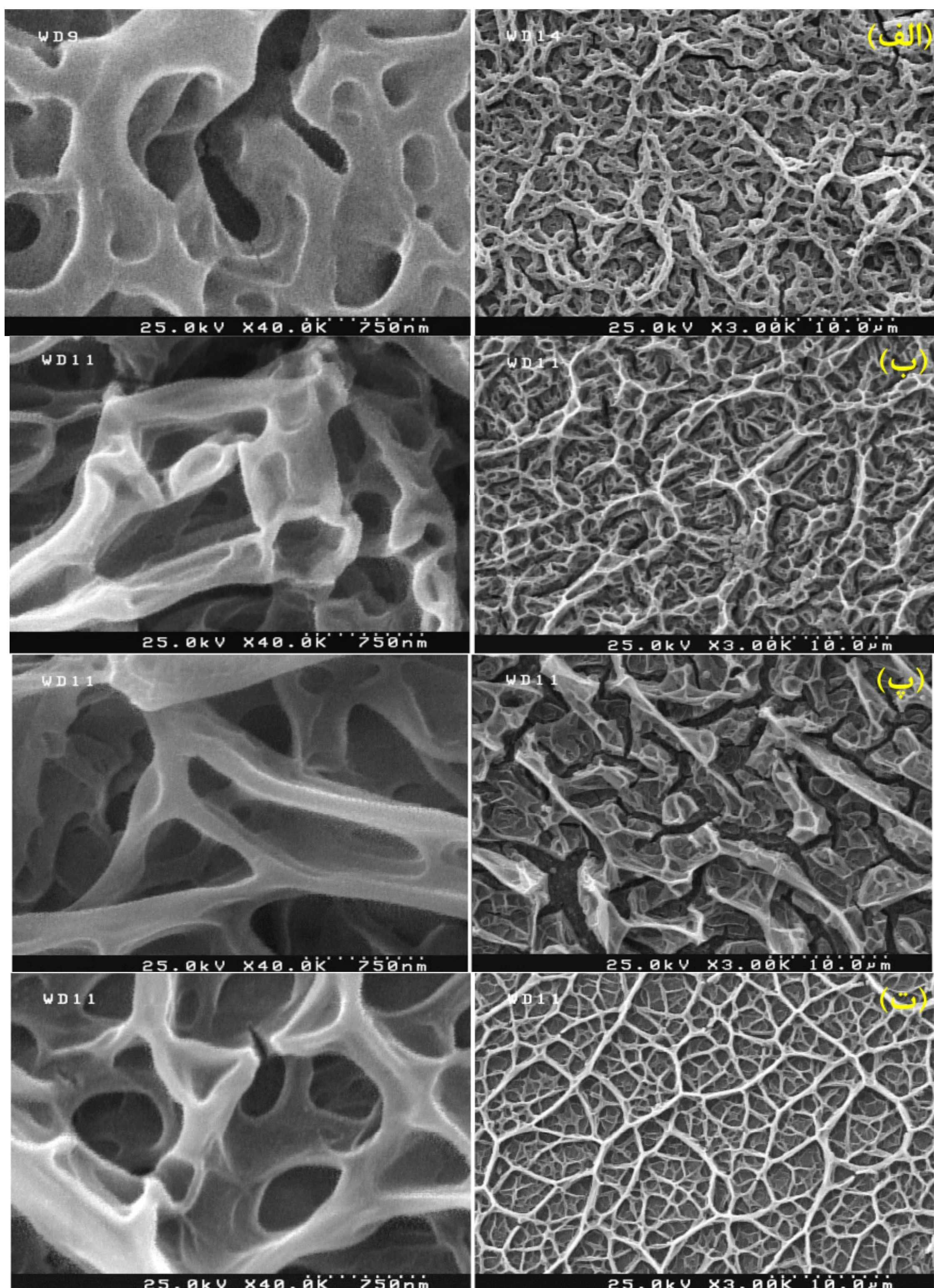
برداشت فوتون‌ها توسط مولکول‌های رنگدانه، جریان نوری به نسبت بالایی ایجاد شده و موجب کارایی بیشتر سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده می‌گردد [۲۳]. در نمونه PF350، قطر دیواره‌ها کاهش و در نتیجه تراکم حفره‌ها افزایش یافته است. در بین نمونه‌های سنتز شده بر زیرلایه شیشه نیز نمونه GV350 شباهت ریخت‌شناسی بیشتری به نمونه PF200 دارد. این مشاهده‌ها با نتایج طیف نگاری جذب نور تایید شده است.



شکل ۴ ریختارشناسی سطح نمونه رسانای شفاف در نقش فوتوآند در مقیاس‌های 5µm و 500nm .



شکل ۵ تصاویر FESEM نمونه‌های سنتشز شده با حجم محلول اولیه ۲۰۰ mL در حالت غیرپالسی (الف) زیرلایه FTO و (ب) زیرلایه شیشه در دو مقیاس ۱۰µm و ۷۵۰nm



شکل ۶ تصاویر FESEM نمونه‌های لایه‌نشانی شده به‌صورت پالسی بر زیرلایه FTO با حجم محلول اولیه (الف) ۲۰۰mL، (ب) ۳۵۰mL، و بر روی زیرلایه شیشه با حجم محلول اولیه (پ) ۲۰۰mL، (ت) ۳۵۰mL در دو مقیاس ۱۰µm و ۷۵۰nm.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.13.1]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.553]

ویژگی‌های نوری

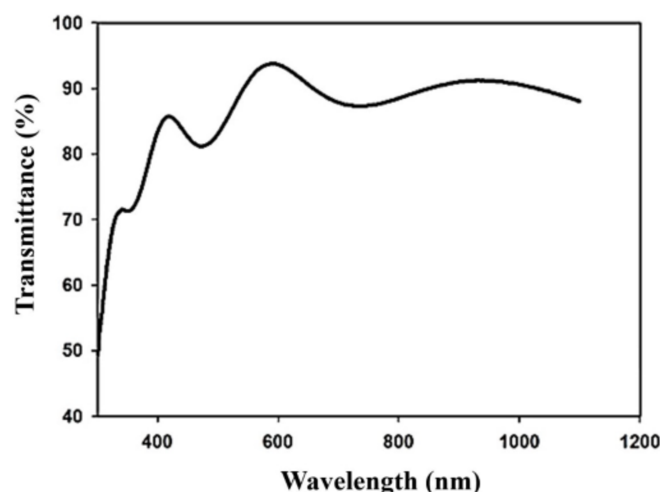
برای بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها از طیف نگار UV-Vis.-NIR در گستره طول موجی ۱۱۰۰ nm – ۳۰۰ استفاده شد. شکل ۷ طیف عبور نور از لایه FTO تهیه شده به‌روش گرما کافت افشانه‌ای را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که FTO در طول موج‌های بیش از ۳۰۰nm، نور UV را از خود عبور می دهند و هر چه طول موج به مرز ناحیه مرئی نزدیک‌تر می‌شود، میزان عبور بیش‌تر شده و در طول موج ۶۰۰ nm عبور نور به بیش از ۹۰٪ میرسد که نشاندهنده کیفیت بالای نمونه سنتز شده است. جذب کم نور در ناحیه مرئی نکته‌ای مهم در بحث سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای است. مقاومت اندازه‌گیری شده با مقاومت‌سنج برای این زیرلایه رسانای شفاف حدود ۲۵ Ω/□ است. همچنین، با توجه به اینکه لبه جذب نمونه در حدود nm ۳۰۰ قرار دارد، گاف اپتیکی مستقیم آن پهن و حدود eV ۴٫۱۳ است. عبور بالای ۹۰ درصد در ناحیه مرئی و مقاومت الکتریکی کم استفاده از FTO سنتز شده را به‌عنوان الکترود شفاف ممکن می‌سازد.

شکل ۸ طیف جذب نوری نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته در دوحالت پالسی و غیرپالسی با حجم محلول اولیه ۲۰۰mL را بر زیرلایه‌های FTO و شیشه نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با افزایش طول موج نور از ناحیه فرا بفنش، جذب نور در نمونه‌های تهیه شده کاهش می‌یابد، اما میزان کاهش جذب برای نمونه‌های لایه‌نشانی شده بر FTO شدیدتر است. برای هر دو نوع زیرلایه، افشاندن پالسی محلول منجر به تولید نمونه‌های اکسید تیتانیوم با جذب نوری بیشتر شده است. برای نمونه اکسید تیتانیوم لایه‌نشانی شده بر زیرلایه شیشه در حالت پالسی، لبه جذب در حدود ۳۷۰nm قرار دارد. میزان جذب برای نمونه اکسید تیتانیوم لایه‌نشانی شده بر زیرلایه FTO در حالت پالسی افزایش یافته و در حدود ۳۹۰ nm قرار گرفته است. بنابراین می‌توان گفت جذب نوری برای نمونه رشد یافته که بر زیرلایه FTO به روش لایه‌نشانی پالسی (نمونه PF200) بیشتر است. کاهش جذب در نمونه‌های تهیه شده به‌روش افشاندن غیرپالسی محلول را می‌توان به ضخامت کمتر این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های پالسی نسبت داد. علت این کاهش ضخامت چشم‌گیر با افشاندن غیرپالسی محلول را می توان به تبخیر قطره‌های محلول افشانده پیش از برخورد به سطح زیرلایه و همچنین پراکنده شدن قطره‌هایی که منجر به تشکیل نانوذرات TiO_2 جامد می‌شوند و به سطح زیرلایه نمی‌چسبند نسبت داد. بررسی طیف عبور نور نمونه‌ها نیز نشان داد که میانگین عبور نور در طول موج ۵۵۰nm برای نمونه PF200 حدود ۵٪ و برای نمونه PG200 حدود ۸٪ است.

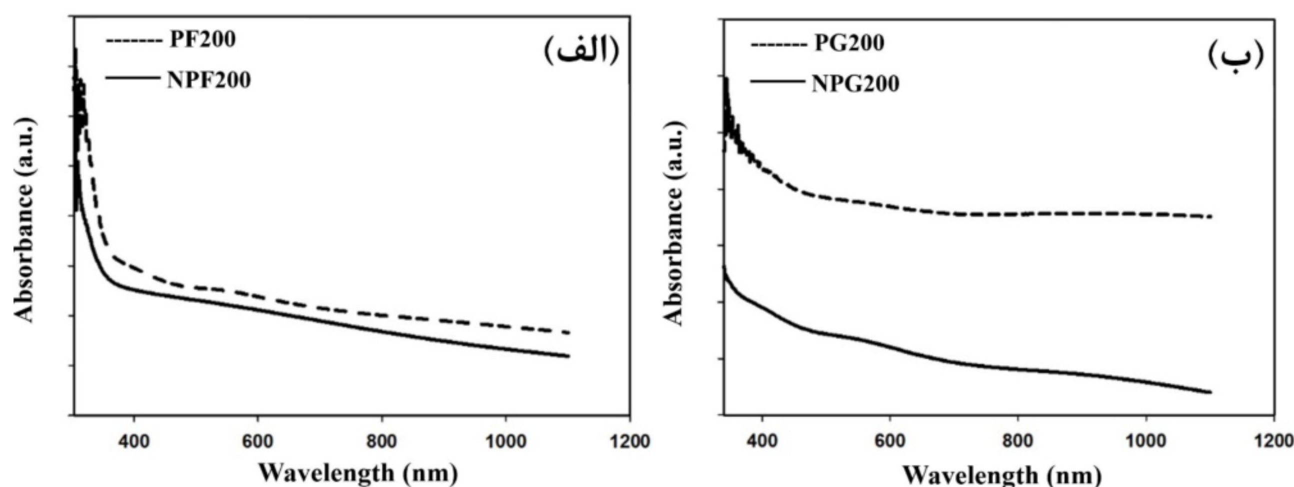
همچنین میانگین عبور نور در طول موج ۵۵۰nm برای نمونه‌های غیرپالسی برای نمونه NPF200 حدود ۷٪ و برای نمونه NPG200 در حدود ۳٪ است. دلیل کاهش عبور نور در نمونه‌های پالسی را می‌توان به چگال‌تر بودن و بیش‌تر بودن ضخامت آن ها نسبت داد که باعث افزایش پراکندگی و در نتیجه افزایش جذب نور می‌شود.

گاف اپتیکی (E_g) نمونه‌ها را می‌توان بر اساس طیف جذب (α) و با استفاده از فرمول تاؤک محاسبه کرد [۱۷]:

$$(\alpha h\nu)^n = A\,(h\nu - E_g) \qquad (۷)$$

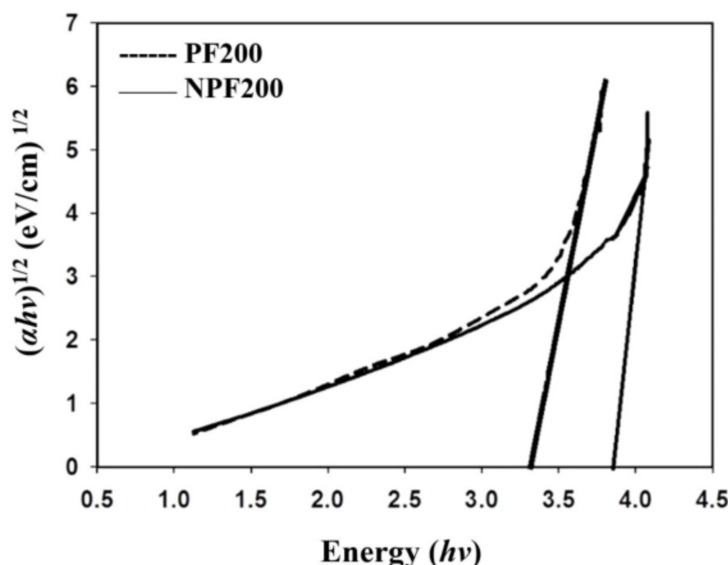


شکل ۷ طیف عبور نور از لایه FTO تهیه شده به‌روش گرماکافت افشانه‌ای.



شکل ۸ طیف جذبی نمونه‌های دی‌اکسیدتیتانیوم رشد یافته در دوحالت پالسی و غیرپالسی بر زیرلایه‌های (الف) FTO و (ب) شیشه.

در این رابطه A یک ضریب، hv انرژی نور فرودی، مقدار $n = 2$ مربوط به گذارهای مجاز مستقیم و مقدار $n = 0.5$ مربوط به گذارهای مجاز غیرمستقیم است. کمترین مقدار گاف در نوار انرژی به‌عنوان گاف اپتیکی نمونه در نظر گرفته می‌شود. نمونه‌های سنتز شده همه دارای گاف اپتیکی غیرمستقیم هستند. در شکل ۹، براساس تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ نسبت به $h\nu$، گاف اپتیکی غیر مستقیم نمونه‌ها محاسبه شدند. نتایج نشان گاف اپتیکی از مقدار ۳٫۸ eV برای نمونه NPF به مقدار ۳٫۳ eV برای نمونه PF کاهش یافته است. این مقادیر با نتایج کارهای دیگران همخوانی دارد [۱۱]. کاهش گاف اپتیکی در نمونه تهیه شده به‌روش افشانه پالسی را می‌توان به افزایش کیفیت بلوری و افزایش اندازه بلورک‌ها نسبت داد. براساس اثر محدودیت کوانتومی، افزایش اندازه بلورک‌ها منجر به کاهش گاف نواری می‌شود [۲۵، ۲۶].

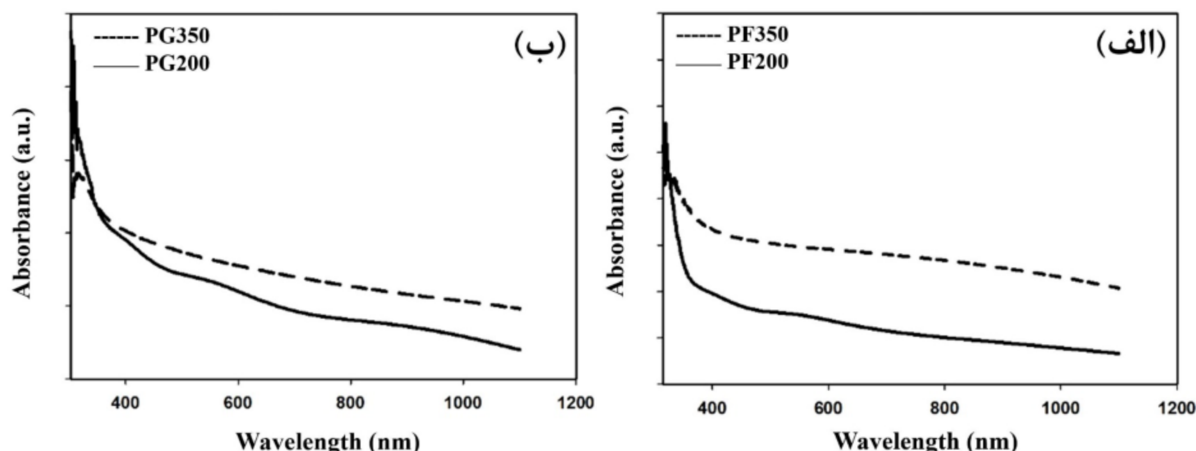


شکل ۹ نمودارهای تغییرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ نسبت به انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) برای نمونه‌های پالسی و غیرپالسی بر زیرلایه FTO تهیه شده با حجم محلول اولیه ۲۰۰ mL

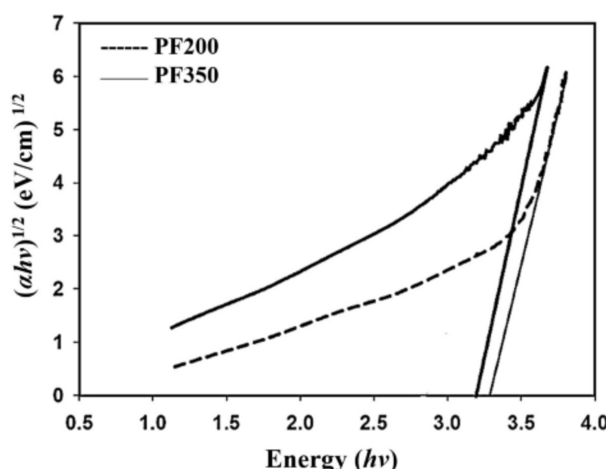
[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.13.1]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.553]

شکل ۱۰ طیف جذب را برای نمونه‌های پالسی تهیه شده با حجم های محلول ۲۰۰ و ۳۵۰mL بر زیرلایه‌های FTO و شیشه را در گستره ۳۰۰-۱۱۰۰nm نشان می‌دهد. رفتار کلی طیف‌های جذب نمونه‌ها انشان دهنده‌ی آن است که لبه جذب دو نوع زیرلایه با افزایش حجم به سمت طول موج‌های بیش‌تر و در نتیجه انرژی کمتر جابه‌جا شده است. طیف عبور نور نیز نشان داد که میانگین عبور نور در طول موج میانگین ۵۵۰nm برای زیرلایه شیشه از ٪۸ در نمونه با حجم محلول اولیه ۲۰۰mL به ٪۵ در نمونه با حجم محلول اولیه ۳۵۰ mL کاهش یافته است. میزان عبور در طول موج میانگین ۵۵۰nm برای نمونه تهیه شده بر زیرلایه FTO با حجم محلول mL ۳۵۰ مقدار ٪۱ و با ۲۰۰ mL مقدار ٪۶ است. تغییرات کم میزان عبور نور نشان می‌دهد که حجم ۲۰۰ mL برای محلول حجم بهینه است و افزایش حجم محلول اولیه به ۳۵۰ mL تأثیر چندانی در افزایش جذب نور ندارد.

مقدار گاف اپتیکی برای دو نمونه سنتز شده با دو حجم محلول متفاوت بر زیرلایه FTO در شکل ۱۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج، گاف اپتیکی برای نمونه‌ی FV200 مقدار ۳٫۴ eV و برای نمونه‌ی FV350 مقدار ۳٫۲ eV بدست آمد. کاهش در گاف اپتیکی با افزایش حجم محلول اولیه می‌تواند ناشی از افزایش معایب بلوری از جمله تهی جای‌های اکسیژن در نمونه FV350 باشد که این نتایج با کارهای دیگران همخوانی دارد [۸].



شکل ۱۰ نمودارهای تغییرات $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ نسبت به انرژی فوتون فرودی $(h\upsilon)$ برای نمونه‌های پالسی تهیه شده با حجم‌های محلول ۲۰۰ و ۳۵۰mL بر زیرلایه‌های (الف) FTO و (ب) شیشه



شکل ۱۱ نمودارهای تغییرات $(\alpha h\upsilon)^{1/2}$ نسبت به انرژی فوتون فرودی $(h\upsilon)$ برای نمونه‌های پالسی تهیه شده روی زیرلایه FTO با حجم‌های محلول ۲۰۰ و ۳۵۰mL.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.13.1]
[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.553]

برداشت

در این پژوهش، ویژگی‌های لایه‌های نازک نانوساختار دی‌اکسیدتیتانیوم و چگونگی لایه‌نشانی آن‌ها به‌روش گرماکافت افشانه‌ای برای کاربرد به عنوان فوتوآند بررسی شد. نمونه‌ها با دو روش افشاندن پالسی و غیرپالسی و با دو حجم محلول اولیه ۲۰۰ و ۳۵۰ mL بر دو زیرلایه متفاوت شیشه و FTO لایه‌نشانی شدند. ریختارشناسی سطح، ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی لایه نازک دی‌اکسیدتیتانیوم در این پژوهش بررسی شد، براین اساس، در پایان، فوتوآند تهیه شده به‌صورت یک ساختار اسفنجی با حفره هایی با اندازه میانگین حدود ۱۰۰nm بودند. این ساختار باعث افزایش نسبت سطح به حجم و به‌طور همزمان افزایش مسیر طی شده توسط نور درون فوتوآند و بهبود عملکرد سلول خورشیدی می شود. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پس از بازپخت در دمای ۴۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه شکل گیری قله‌های (۱۰۱) و (۲۰۰) را نشان می‌دهد که گویای رشد اکسید تیتانیوم در فاز آناتاز است. نمونه TiO_2 لایه‌نشانی شده بر FTO با حجم محلول اولیه ۲۰۰ mL به‌روش پالسی جذب بالای نوری، با گاف اپتیکی پهن ۳/۳ eV را از خود نشان داد. این نمونه به‌عنوان مناسب ترین نمونه برای کاربرد به‌عنوان فوتوآند در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای شناسایی شد.

مرجع‌ها

[1] Naderi M., Zargarshoshtari M, Kazeminejad I., *"Investigation of precursor solution concentration effect on morphology and optical properties of zinc oxide nanorods for polymer solar cells application*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 25(4) (2018) 885-894.

[2] Kokkonen M., Talebi P., Zhou J., Asgari S., Soomro S.A., Elsehrawy F., Halme J., Ahmad S., Hagfeldt A., Hashmi S.G., *"Advanced research trends in dye-sensitized solar cells*", Journal of Materials Chemistry A 9(17) (2021) 10527-10545.

[3] Alidaei M., Izadifard M., Ghazi M.E., *"Increasing of solar cell stability using Br-doped CH3NH3PbI3 perovskite absorber layers*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27(1) (2019) 231-244.

[4] Wang H., Bai Y., Wu Q., Zhou W., Zhang H., Li J., Guo L., *"Rutile TiO2 nano-branched arrays on FTO for dye-sensitized solar cells*", Physical Chemistry Chemical Physics 13(15) (2011) 7008-7013.

[5] Jose R., Thavasi V., Ramakrishna S., *"Metal Oxides for Dye□Sensitized Solar Cells*", Journal of the American Ceramic Society 92(2) (2009) 289-301.

[6] Yeganeh M., Badieian Baghsiyahi F., Mousavi M., *"Investigation of structural and optical properties of Cr doped TiO_2 synthesized at different annealing temperature by analyzing the XRD patterns and DRS spectroscopy*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27(1) (2019) 221-230.

[7] Arunachalam A., Dhanapandian S., Manoharan C., Sridhar R., *"Characterization of sprayed TiO2 on ITO substrates for solar cell applications*", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 149 (2015) 904-912.

[8] Doubi Y., Hartiti B., Labrim H., Fadili S., Tahri M., Belafhaili A., Siadat M., Thevenin P., *"Experimental study of properties of TiO2 thin films deposited by spray pyrolysis for future sensory applications*", Applied Physics A 127(6) (2021) 475.

[9] Habibi Jetani G., Rahmani M.B., *"TiO2/GO nanocomposites: synthesis, characterization, and DSSC application*", The European Physical Journal Plus 135(9) (2020) 21.

[10] Khakpour A., Ahmadi K., Kavehey G., *"The effect of copper nano-cluster as sublayer on optical and crystalline properties of titanium

[18] Rahmani M.B., Keshmiri S.H., Shafiei M., Latham K., Wlodarski W., du Plessis J., Kalantar-Zadeh K., *"Transition from n- to p-Type of Spray Pyrolysis Deposited Cu Doped ZnO Thin Films for NO2 Sensing*", Sensor Letters 7(4) (2009) 621-628.

[19] Arulanantham A.M.S., Valanarasu S., Kathalingam A., Jeyadheepan K., *"Solution volume effect on structural, optical and photovoltaic properties of nebulizer spray deposited SnS thin films",* Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29(15) (2018) 12899-12909.

[20] Riveros R., Romero E., Gordillo G., *"Synthesis and characterization of highly transparent and conductive SnO2: F and In2O3: Sn thin films deposited by spray pyrolysis*", Brazilian Journal of Physics 36(3B) (2006) 1042-1045.

[21] Okuya M., Nakade K., Osa D., Nakano T., Kumara G.A., Kaneko S., *"Fabrication of dye-sensitized solar cells by spray pyrolysis deposition (SPD) technique*", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164(1) (2004) 167-172.

[22] Ayieko C.O., Musembi R., Waita S.M., Aduda B.O., Jain P.K., *"Structural and Optical Characterization of Nitrogen-doped TiO2 Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis on Fluorine Doped Tin Oxide (FTO) Coated Glass Slides*", International journal of energy engineering 2 (2012) 67-72.

[23] Albulescu D., Ursu D., Rusnac L.-M., Nitu S., Miclau M., Vajda M., *"Investigation of UV Dye-Sensitized Solar Cells Based on Water Electrolyte: A New Insight for Wavelength-Selective Greenhouse",* Crystals 12(1) (2022) 98.

[24] Ahmadipour M., Abu M.J., Ab Rahman M.F., Ain M.F., Ahmad Z.A., *"Assessment of crystallite size and strain of CaCu3Ti4O12 prepared via conventional solid-state reaction*", Micro & Nano Letters 11(3) (2016) 147-150.

dioxide layers", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 26(2) (2018) 505-516.

[11] Himmah S.W., Diantoro M., Astarini N.A., Tiana S.K.G., Nasikhudin A., Hidayat A., *"Taufiq, Structural, morphological, optical, and electrical properties of TiO2/ZnO rods multilayer films as photoanode on dye-sensitized solar cells*", Journal of Physics: Conference Series 1816(1) (2021) 012095.

[12] Gharavi P.M., Mohammadi M., *"The improvement of light scattering of dye-sensitized solar cells aided by a new dandelion-like TiO2 nanostructures*", Solar Energy Materials and Solar Cells 137 (2015) 113-123.

[13] Jacob K.A., Peter P.M., Jose P.E., Balakrishnan C.J., Thomas V.J., *"A simple method for the synthesis of anatase-rutile mixed phase TiO2 using a convenient precursor and higher visible-light photocatalytic activity of Co–doped TiO2*", Materials Today: Proceedings 49 (2022) 1408-1417.

[14] Gong J., Liang J., Sumathy K., *"Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): fundamental concepts and novel materials*", Renewable and Sustainable Energy Reviews 16(8) (2012) 5848-5860.

[15] Akhavan Mavardiani A., Rahmani M.B., *"Effects of Spray Pyrolysis Deposition Parameters on Morphological, Optical And Structural Properties of WO3 Nanostructured Thin Films*", Surface Review and Letters 0(0) (2020) 1950203.

[16] Breedon M., Rahmani M.B., Keshmiri S.-H., Wlodarski W., Kalantar-zadeh K., *"Aqueous synthesis of interconnected ZnO nanowires using spray pyrolysis deposited seed layers*", Materials Letters 64(3) (2010) 291-294.

[17] Ghaleghafi E., Rahmani M.B., *"Fabrication, characterization and investigation of gas sensing properties of MoO3 thin films*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27(2) (2019) 475-486.

[25] Amir-Al Zumahi S.M., Arobi N., Mahbubur Rahman M., Kamal Hossain M., Ara Jahan Rozy M., Bashar M.S., Amri A., Kabir H., Abul Hossain M., Ahmed F., *"Understanding the optical behaviours and the power conversion efficiency of novel organic dye and nanostructured TiO2 based integrated DSSCs*", Solar Energy 225 (2021) 129-147.

[26] Wu K., Zhang W., Zheng Z., Debliquy M., Zhang C., *"Room-temperature gas sensors based on titanium dioxide quantum dots for highly sensitive and selective H2S detection*", Applied Surface Science 585 (2022) 152744.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1401.30.3.13.1]

[DOI: 10.52547/ijcm.30.3.553]